

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 41 023 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁸:
B 22 F 3/10

②1 Aktenzeichen: 196 41 023.1
②2 Anmeldetag: 4. 10. 96
④3 Offenlegungstag: 10. 4. 97

DE 196 41 023 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
07.10.95 SG 9501510-3

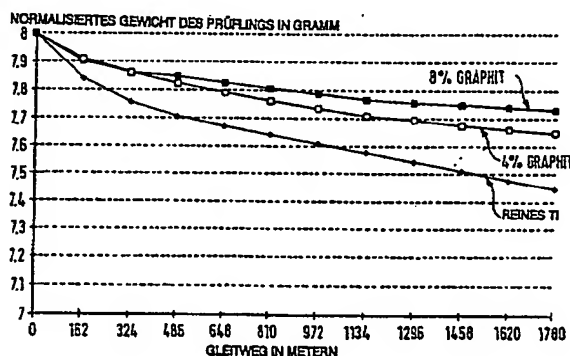
⑦1 Anmelder:
National University of Singapore,
Singapur/Singapore, SG

⑦4 Vertreter:
Heinz H. Puschmann & Uwe R. Borchert, 80331
München

⑦2 Erfinder:
Teoh, Swee Hin, Singapur/Singapore, SG;
Thampuran, Rajendran, Singapur/Singapore, SG;
Hong, James Goh Cho, Singapur/Singapore, SG

⑤4 Titan-Graphit Sinterverbundwerkstoff mit verbesserter Verschleißfestigkeit und niedrigem Reibungskoeffizienten

⑤7 Ein Sinterprozeß zur Herstellung von Titan-Graphit mit erhöhter Verschleißfestigkeit und verringertem Reibungskoeffizienten, wobei der Titan-Graphit-Verbundwerkstoff eine Drei-Phasenstruktur aufweist mit kontrollierter Änderung der Porosität und einem Graphit-Schmierfilm, mit den Verfahrensschritten: Sintern einer Mischung aus Titan- und Graphitpulver mit einem variablen Graphitanteil von 4% bis 8% bei Temperaturen von etwa 800°C bis 1600°C während einer Zeit von etwa einer 1/2 bis 2 Stunden unter einem Verdichtungsdruck von 0,17 bis 0,62 MPa. Solche Verbundwerkstoffe finden in der biomedizinischen Technik und in anderen technischen Bereichen wegen ihrer biologischen Verträglichkeit, ihrer Festigkeit und ihrer höheren Verschleißfestigkeit Verwendung, vgl. Fig. 2.



DE 196 41 023 A 1

TECHNISCHES GEBIET

Die Erfindung betrifft einen gesinterten Titan-Graphit Verbundwerkstoff mit einer dreiphasigen Struktur und insbesondere ein pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung von hochverschleißfesten Verbundwerkstoffen, auch mit poröser Struktur, mit guten Schmiereigenschaften und mit einem Graphit-Schmierfilm, der sich für den Einsatz in der Biomedizin und in anderen industriellen Bereichen eignet.

STAND DER TECHNIK

In vielen Anwendungsgebieten, insbesondere in der Raumfahrt, beim Überschallflug, bei hitzebeständigen und biologischen Werkstoffen sind neue Verarbeitungskonzepte für derartige Werkstoffe erforderlich, um Werkstoffe zu entwickeln, die unter optimalen Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Beanspruchung und Umweltbelastungen funktionstüchtig sind. Bei herkömmlichen Werkstoffen wie Aluminium, Titan und ihren jeweiligen Legierungen und Stahl sind zwar einige der erforderlichen Eigenschaften vereinigt, wie hohe Festigkeit, Temperaturfestigkeit und ein hoher Modulwert, doch bedürfen sie häufig einer weiteren Verarbeitung zur Verbesserung bestimmter Eigenschaften wie z. B. Nitrierung der Oberfläche von Titan, um dadurch die Verschleißfestigkeit zu erhöhen. Die herkömmlichen Verfahren sind meist teuer und verlangen langwierige Versuche, um die gewünschten Materialeigenschaften zu entwickeln.

Ein wesentlicher Vorteil der Pulvermetallurgie sind die niedrigen Kosten für die Herstellung der Werkstoffe. Die Technologie ist alt, findet jetzt aber auch Anwendung bei beispielsweise ölprägnierten porösen Bronzelagern. Zwei Methoden stehen in der Pulvermetallurgie für die Herstellung von Legierungen zur Verfügung. Die erste besteht in der Sinterung der in Pulverform vorliegenden Legierungsbestandteile, so daß das Endprodukt meist erheblich billiger herzustellen ist als mit anderen Verfahren und die zweite in der Sinterung von zwei oder mehr unterschiedlichen Pulvern, bei der die Steuerung des Sinterungsprozesses die Interdiffusion der einzelnen Pulver verhindert und das Endprodukt somit an spezielle Einsatzanforderungen anpaßbar ist.

Die kinetischen Abläufe und andere Einflüsse beim Sintern von binären Pulvern sind durch zahlreiche Untersuchungen ausreichend bekannt geworden (1), deren Ziel es im wesentlichen ist, vollkommene Homogenität im Pulvergemisch zu erreichen und daß sich kein Bestandteil von der gesamten Masse entmischt. Beispielsweise sollte aus Eisen-Nickellegierungen (2) ein homogener Werkstoff aus Eisen und Nickel herstellbar sein im Gegensatz zu Nickel als ein Niederschlag im Eisen.

Pulver aus Titan, Titancarbid oder Graphit in Kombination mit anderen sind bereits untersucht worden (3, 4, 5), allerdings nicht bei der Herstellung eines drei Phasen aufweisenden Verbundwerkstoffes. Bisherige Versuche dienten vor allem der Kenntnis über stöchiometrische Zusammenhänge bei der Diffusion zwischen den einzelnen Stoffen. Im Bezugsdokument (4) wurden beispielsweise reine Titan- und Graphitpulver verwendet, um die stöchiometrischen Zusammenhänge zu bewerten, die eine vollständige Homogenisierung zur Folge haben und als Endprodukt Titancarbid liefern. Titancarbid ist ein bekannter hitzebeständiger und sehr verschleißfester Werkstoff (6) und die zuvor erwähnten Versuche galten der Entwicklung eines derartigen Keramikpulvers auf metallurgischem Wege.

Für bestimmte Anwendungszwecke, beispielsweise in Biomaterial, bedarf es eines Verbundwerkstoffes, bei dem die einzelnen Phasen die Bioverträglichkeit und die mechanische Festigkeit nicht beeinträchtigen und die dennoch verschleißfest sind und gute Schmiereigenschaften aufweisen. Zum patentierten Stand der Technik gehören beispielsweise Sinterwerkstoffe, die speziell im Hinblick auf größere mechanische Festigkeit und Abriebfestigkeit entwickelt wurden, wie in den Patenten von Kinzoku (JP 55-18508) und Gijutsu und Honbu (JP 56-25946) beschrieben.

Wenn Pulver unterschiedlicher Art zu verwenden sind, bestehen die aufgrund des Stofftransports der unterschiedlichen Pulver geformten Preßlinge aus einem pulvermetallurgischen Stoff, der unterschiedliche Phasen umfaßt. Pulvergemische werden seit Jahren verwendet (German RM, Pulvermetallurgie, Metal Powder Industries Federation in Princeton, New York, 1984), und zwar meist für die Entwicklung verbesserter Schneidwerkzeuge.

Der besondere Vorteil liegt darin, daß Bauteile mit maßgerechten anwendungsspezifischen Eigenschaften herstellbar sind.

AUFGABE DER ERFINDUNG

Aufgabe der Erfindung ist es, ein pulvermetallurgisches Verfahren für die Herstellung von Sinter-Verbundwerkstoffen aus Titan — Titancarbid — Graphit zu schaffen, bei denen die Porosität und Verschleißfestigkeit an spezifische Forderungen anpaßbar sind.

Durch die Erfindung soll ferner ein poröser, hochverschleißfester und bioverträglicher Werkstoff zur Verwendung für Prothesen in der Biomedizin geschaffen werden. Desweiteren soll durch die Erfindung ein Titan-Graphit Verbundwerkstoff geschaffen werden, dessen Dichte, Festigkeit und Verschleißfestigkeit für andere industrielle Anwendungen anpaßbar ist.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Verschleißfeste Titan-Verbundwerkstoffe werden durch Sintern von reinen Titan- und Graphitpulvern herge-

stellt. Hierbei wird der Sinterprozeß so gesteuert, daß ein Dreiphasen-Verbundwerkstoff entsteht, der Anteile aus reinem Titan enthält, das für die gesamte mechanische Festigkeit sorgt, Titancarbid, das für die sehr Verschleißfeste Phase steht und freies Graphit mit den bekannten Schmiereigenschaften, das außerdem die Verschleißfestigkeit und die Schmiereigenschaften eines solchen Verbundwerkstoffes verbessert.

Weitere Anwendungen, Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachstehenden ausführlichen Beschreibung sowie aus den praktischen Anwendungsbeispielen. 5

FIGURENBESCHREIBUNG

Es zeigen:

Fig. 1 einen typischen Heizzyklus für das Sinterverfahren nach der Erfindung 10

Fig. 2 die Verschleißfestigkeit des Verbundwerkstoffes nach der Erfindung im Vergleich zu reinem Sintertitan, und

Fig. 3 den Reibungskoeffizienten einzelner Verbundwerkstoffe mit einem Graphitanteil von 8%. 15

BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

Nach der Erfindung werden reines Titanpulver und Graphitpulver vermischt und unter den nachstehenden Verfahrensbedingungen verdichtet und gesintert, um eine Reihe von dreiphasigen Titan-Graphit-Verbundwerkstoffen mit großer Verschleißfestigkeit und geringen Reibungseigenschaften zu erzeugen. 20

Graphit ist eine allotrope Modifikation des Kohlenstoffs, dessen Schmiereigenschaften bekannt sind. Hieraus ergibt sich die Verwendung von Graphit zur Herstellung einer harten, abriebfesten Titancarbid-Phase. Durch Steuerung der Sintertemperatur wandern die Kohlenstoffatome in das Titan und bilden Titancarbid. Titancarbid ist zwar ein harter Werkstoff, weist aber in seinen mechanischen Eigenschaften hinsichtlich Bruch- und Zugfestigkeit Mängel auf. Aus diesem Grund ist es vorteilhaft, wenn reines Titan den mengenmäßig größten Anteil des Gemenges ausmacht. Um dies zu erreichen, muß eine vollständige Auflösung der Kohlenstoffatome durch Steuerung der Verfahrensschritte unterbunden werden. 25

Bei biomedizinischen Anwendungen, beispielsweise für Hüft- und Knieprothesen, ist eine poröse Struktur meist wünschenswert, damit Knochensubstanz eindringen kann. Die gesinterten Preßlinge, deren Entwicklung in den nachstehenden Abschnitten beschrieben wird, weisen Poren auf, um den typischen Anforderungen an orthopädische Biowerkstoffe zu entsprechen. 30

AUSWAHL DER PULVER

Verwendet wurde handelsübliches reines Titan und Graphit für die Pulvermischung. Die in den Pulvern nachgewiesenen Anteile sind in Tabelle 1 (a) und (b) aufgeführt. Die Teilchengröße im reinen Titanpulver betrug im Durchschnitt 150 µm und die Teilchenform war unregelmäßig, flockig und faserig. Die durchschnittliche Teilchengröße der Graphitpulver betrug 100 µm mit unregelmäßiger und faseriger Form. 35

Preßlinge mit Graphit Gewichtsanteilen von 8% und 4% wurden hergestellt. Hierzu wurden die Pulver gemischt im Gesamtgewicht von 10 g. Abweichungen beim Pulvergewicht machten weniger als 0,005 g aus. Die 10 g Anteile an Titan und Graphitpulver wurden in einem Y-Kegel-Mischer bei 30 UPM während einer Stunde gemischt, um eine gute Durchmischung zu erreichen. 40

Tabelle 1(a)

Typische Anteile von Spurenelementen in reinem Titanpulver 45

Elemente	Anteile nachgewiesener Spurenelemente in Titan (ppm)	50
Eisen	0,2	55
Aluminium	0,2	60
Mangan	0,3	65
Chrom	0,2	

Tabelle 1(b)

Typische Anteile von Spurenelementen in reinem Graphitpulver

Elemente	Anteile nachgewiesener Spurenelemente (ppm)
Aluminium	0,2
Eisen	0,2
Mangan	0,3
Silikon	0,2

VERDICHTEN

Unterschiedliche Pulvergemische mit 8% und 4% Graphitanteil wurden mit unterschiedlichem Druck verdichtet, nämlich mit 5, 10, 14 und 18 Tonnen. Das Komprimieren erfolgte in einer Hydraulikpresse mit Formstempel und in zunehmenden Schritten von 2, 5, 8, 10, 12, 14, 16 und 18 Tonnen, um die Partikelwanderung und -neuordnung zu unterstützen.

Untersuchungen über das Verdichtungsverhalten von Graphit-Titan Pulvergemischen zeigten, daß der maximal zulässige Graphitanteil bis zum Bruch während der Kornprimierung etwa 8% betrug. Die zweite Reihe der Preßlinge mit 4% Graphitanteil wurde gewählt, um den Einfluß von Graphit auf die Verschleißfestigkeit dieser Verbundwerkstoffe zu ermitteln.

SINTERN

Das Sintern erfolgt in einem Vakuumofen (carbolite) unter 10^{-6} mbar. Die Preßlinge wurden in ein Keramikrohr (von 10 cm Länge) eingesetzt und die Enden von einer Folie aus rostfreiem Stahl umhüllt, um eine Verschmutzung durch im Ofen befindliche Stoffe zu verhindern.

Das Sintern dauerte 2 Stunden bei 1250°C. Erhitzt wurde nach dem Zyklus gemäß Fig. 1. Der Zyklus beinhaltete vier Abschnitte. Das Aufheizen des Ofens erfolgte in Stufen von 10°C pro Minute bis auf 600°C, und anschließend mit 5°C/min bis auf 1250°C. Die Temperatur von 1250°C wurde dann 2 Stunden lang gehalten, bevor die Kühlung mit einem Absenken von 10°C/min bis auf Raumtemperatur erfolgte. Durch diesen Heizzyklus werden Phasenänderungen in den einzelnen Temperaturstufen verhindert, ebenso wie ein Überschreiten der Maximaltemperatur.

Das Sintern bei Temperaturen zwischen 800°C und 1600°C über länger als 30 Minuten ist zur Erzeugung des gewünschten Verbundwerkstoffes ebenfalls möglich.

Der Sinterprozeß kann unter Vakuum oder in jeder anderen inerten Atmosphäre durchgeführt werden, so daß es zu keiner Oxidation des Titans während des Verschmelzens von Titan und Graphit kommt.

Nach dem Sintern wurden die Preßlinge entgratet und Wiegemaßnahmen (weight cum height) durchgeführt, um die Dichte der Preßlinge wie folgt zu bestimmen:

$$\text{Dichte des Preßlings} = \frac{\text{Gewicht des Preßlings}}{\text{Volumen des Preßlings}}$$

$$\text{Relative Dichte} = \frac{\text{Dichte des Preßlings}}{\text{Relative Dichte des Gemenges}}$$

Die relative Dichte wird nach der Regel für Gemenge ermittelt, d. h. nach der Summe aller Dichten pro Gewichtseinheit der beiden Bestandteile. Die Dichte von Preßlingen mit 8% und 4% ist in den Tabellen 2 (a) und (b) aufgeführt.

Tabelle 2(a)

Dichte und Porengröße des Ti-8% Graphit Verbundwerkstoffes

Verdichtungsdruck (t/GPa)	Dichte (%)	Porengröße (μm)
5/0,17	66	110
10/0,34	79	71
14/0,48	84	60
18/0,62	88	55

Tabelle 2(b)

Dichte und Porengröße des Ti-4% Graphit Verbundwerkstoffes

Verdichtungsdruck (t/GPa)	Dichte (%)	Porengröße (μm)
5/0,17	62	120
10/0,34	73	80
14/0,48	80	60
18/0,62	84	60

Die Poren der Preßlinge bei 5 t waren groß und zusammenhängend. Die Poren wurden mit zunehmender Verdichtung kleiner und vereinzelter. Es wurden viele Preßlinge unter Verwendung der vorstehenden Technik gefertigt, wobei die Änderungen von Porengröße und Dichte 5% in keinem Fall überstiegen.

VERSCHLEISSFESTIGKEIT DER VERBUNDWERKSTOFFE

Eine auffallende Verbesserung der Verschleißfestigkeit des Titan-Graphit-Gemisches wurde durch Vergleich der Verschleißfestigkeit von reinen Titan-Preßlingen bei Anwendung des jeweils gleichen Verdichtungsdrucks und der Sinterstufen ausgewiesen. Die Abriebtests wurden mittels einer Testvorrichtung durchgeführt, die als Pin-on-disc test rig bekannt ist. Hierbei wurde eine Last von 50 N und eine Gleitgeschwindigkeit von 0,2 m/s angewendet.

Bei Preßlingen mit 4% Graphit wurde eine um das 1,5-fache verbesserte Verschleißfestigkeit festgestellt. Die Verbesserung betrug bis zum 2,5-fachen, wenn der Graphitanteil auf 8% erhöht wurde. Dies ist auf das Vorliegen einer harten Titancarbidphase zurückzuführen, die durch einen galvanischen Gleitfilm aus reinem Graphit ergänzt ist. Darüberhinaus konnte durch den Graphit-Gleitfilm der Reibungskoeffizient reduziert werden. Die Fig. 2(a) und (b) zeigen die typischen Verbesserungen hinsichtlich Verschleiß und Reibung der beschriebenen Verbundwerkstoffe.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines pulver-metallurgischen Verbundwerkstoffes mit drei Phasen aus reinem Titan, Titancarbid und freiem Graphit, dessen Dichte, Verschleißwiderstand und Schmiereigenschaften durch Variierung der Verfahrensparameter bestimmt werden, mit folgenden Verfahrensschritten: Sintern einer Mischung aus Titan- und Graphitpulver mit einem Graphitanteil zwischen 4 bis 8% unter Temperaturen von 800°C bis 1600°C während einer Zeit von etwa einer 1/2 bis 2 h unter einem Verdichtungsdruck von 0,17 bis 0,62 GPa.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinterprozeß unter Vakuum durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinterprozeß in einer inerten Atmosphäre durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Partikelgröße des reinen Titanpulvers 150 µm beträgt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Partikelgröße des Graphitpulvers 100 µm beträgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Titanpulver eine unregelmäßige flockenförmige oder faserige Form und/oder das Graphitpulver eine unregelmäßige oder faserige Form aufweisen.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdichtung in stufenweise ansteigenden Schritten erfolgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern in einem Vakuumofen unter 10^{-6} mbar durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern bei 1250°C während einer Zeit von 2 h erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern bei stufenweise Erhitzung und stufenweise Kühlung erfolgt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhitzung in Stufen von 10°C/min bis 600°C, 5°C/min bis 1250°C erfolgt und während 2 h bei diesen Temperaturen gehalten wird, worauf das Kühlen in Stufen von 10°C/min bis zum Erreichen der Raumtemperatur erfolgt.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern bei Temperaturen zwischen 800°C und 1600°C während mehr als 30 min erfolgt.
13. Titan — Titancarbid — Graphitverbundwerkstoff hergestellt nach dem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
14. Verwendung des Verbundwerkstoffes nach Anspruch 13 als orthopädisches oder anderes Biomaterial zur biomedizintechnischen Anwendung.
15. Verwendung des Verbundwerkstoffes nach Anspruch 13 in anderer ingenieur- und/oder industrietechnischer Anwendung, bei der hochverschleißfestes Material mit Gleiteigenschaften gewünscht ist.
16. Komponente gebildet aus einem Verbundwerkstoff nach Anspruch 13.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

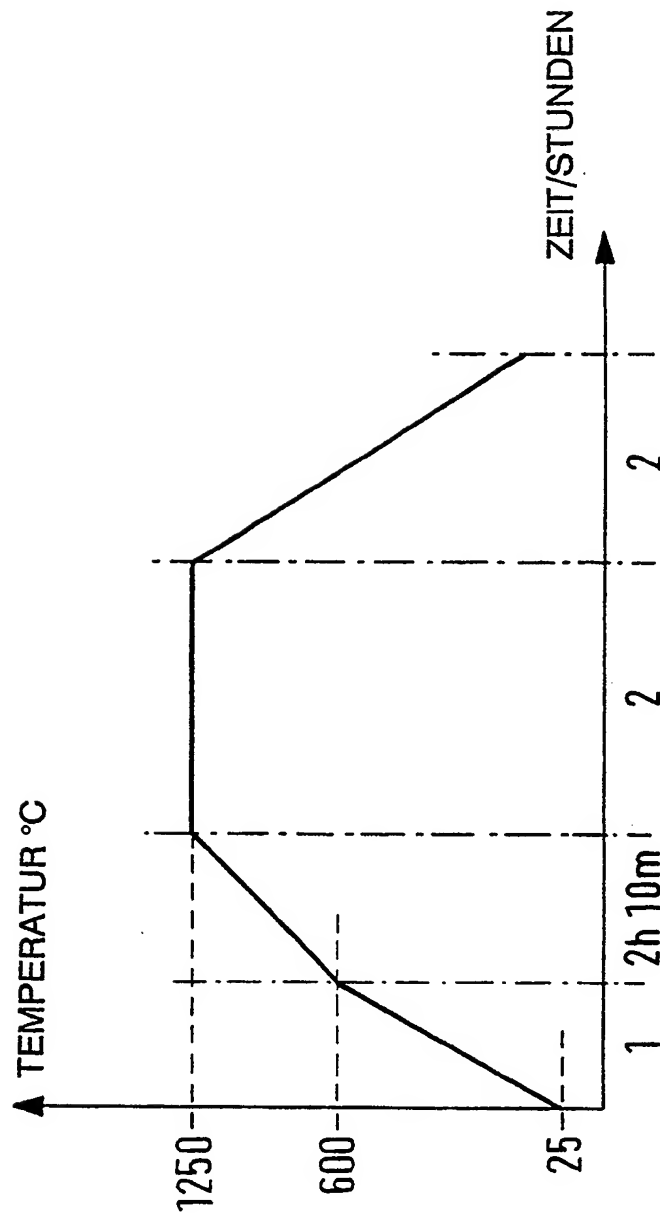
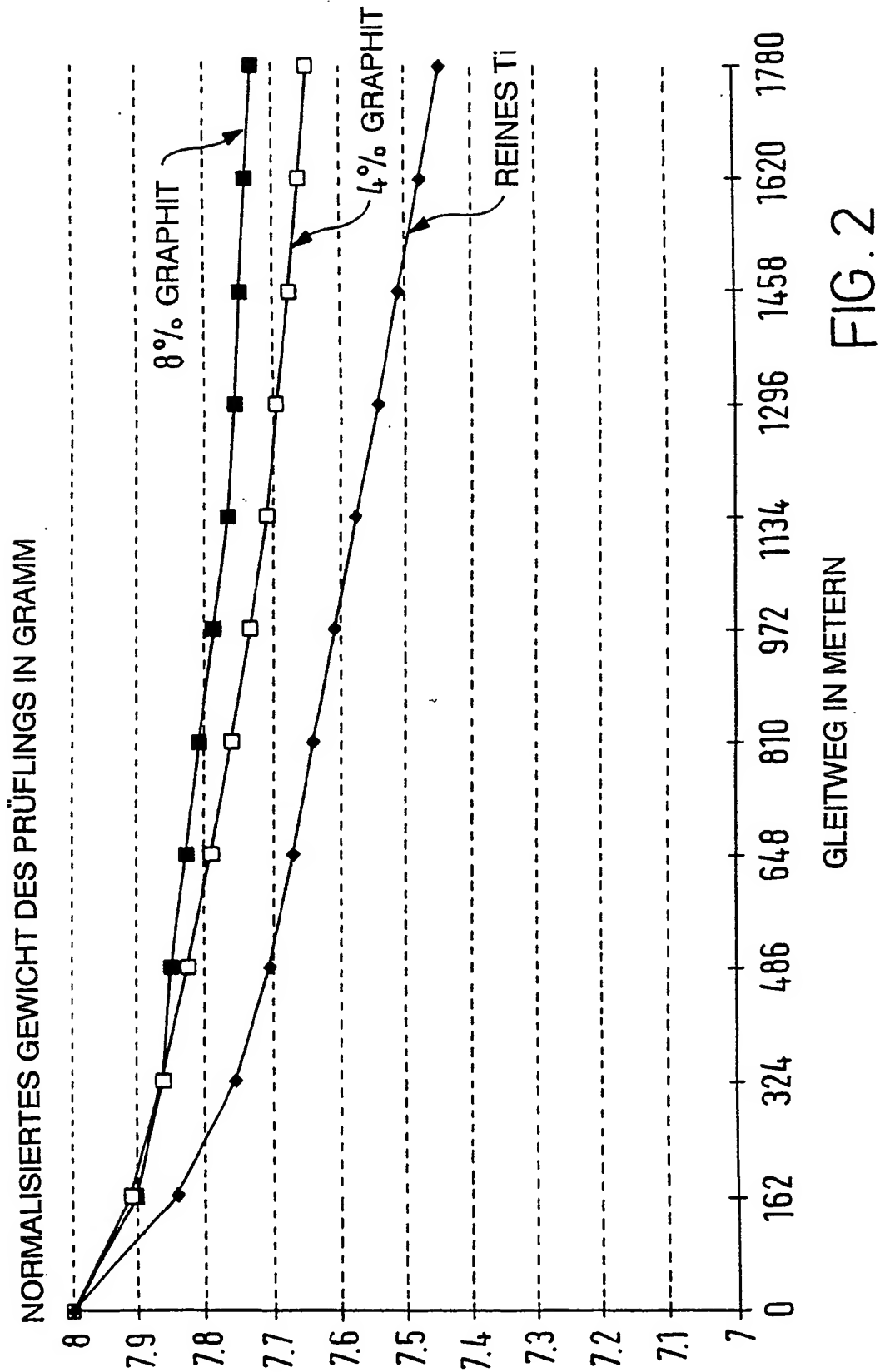


FIG.1



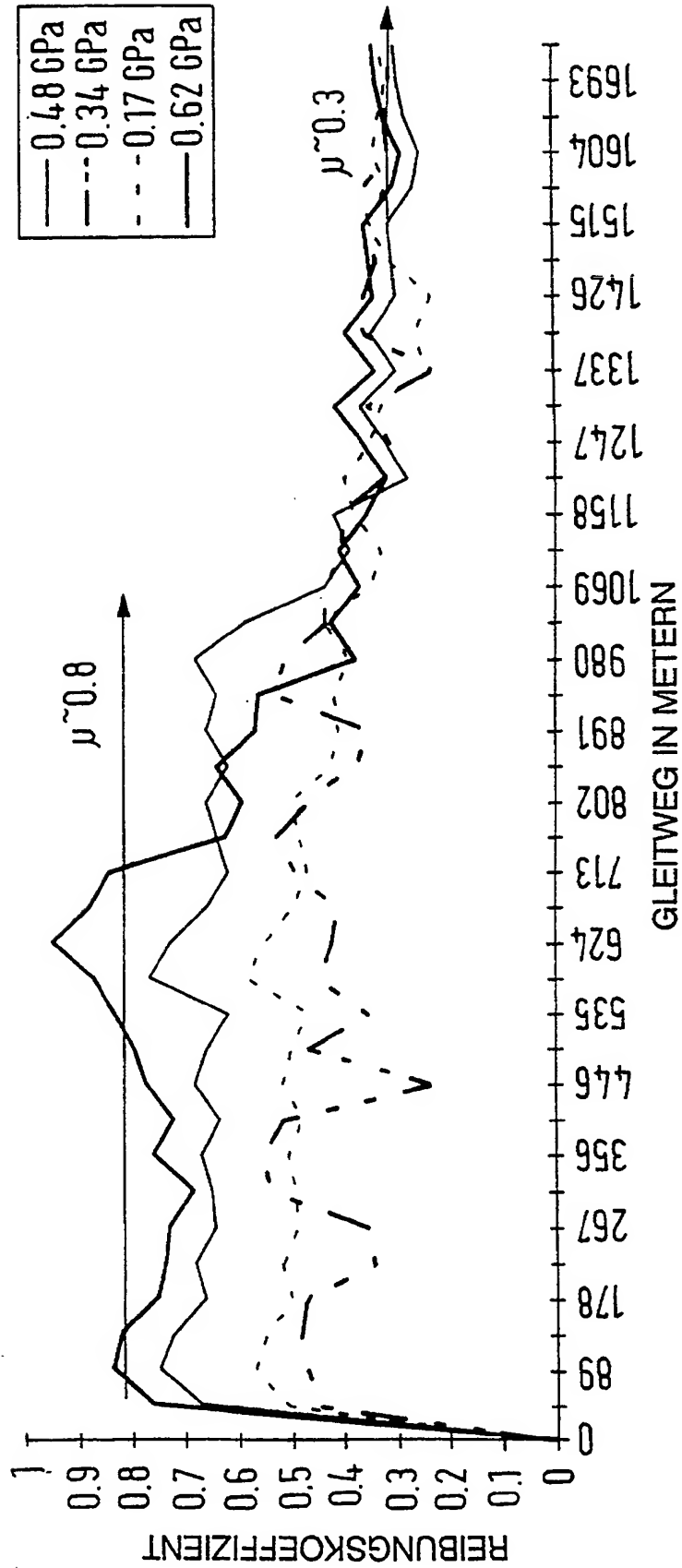


FIG. 3